

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number:

09286910 A

(43) Date of publication of application: 04 . 11 . 97

(51) Int. CI

. F.

C08L 69/00

C08K 5/521

C08L 51/04

C08L 55/02

C08L 67/02

C08L101/00

(21) Application number: 08102440

(22) Date of filing: 24 . 04 . 96

(71) Applicant:

TEIJIN CHEM LTD

(72) Inventor:

TANABE SEIICHI IMANAKA YOSHIHIKO

(54) FLAME-RETARDANT POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition incorporated with specific а bicyclophosphoric ester, with no fuming volatilization of a flame retardant during its kneading and molding process, excellent in heat resistance, and useful for e.g. OA equipment.

SOLUTION: This flame-retardant resin composition is obtained by incorporating (A) 100 pts.wt. of a resin composition composed of (i) 50-100wt.% of a polycarbonate resin and (ii) 50-0wt.% of other thermoplastic resin (s) (pref. styrene- based resin polyester resin. esp. a rubber-modified styrene-based resin) with (B) 1-30 pts.wt. of a bicyclophosphoric ester compound of formula I (R1 and R² are each a 1-10C alkyl, phenyl or an alkylphenyl bearing one to three 1-5C alkyls) [pref. a compound o formula II (Ar1 and Ar2 are each phenyl or an alkylphenyl bearing one to three 1-5C alkyls)].

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

$$0 = P CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 OR^1$$

$$0 = P \begin{pmatrix} O - CH_2 \\ CH_2 \\ C - CH_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} O - P - OAr^1 \\ OAr^2 \end{pmatrix}$$

Π

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-286910

(43)公開日 平成9年(1997)11月4日

技術表示箇所					FI	整理番号	庁内 野	識別記号		(51) Int.Cl. ⁶	
	LPN		69/00	8 L	C 0			LPN	69/00	C08L	
	KCB		5/521	8 K	C 0			KCB	5/521	C 0 8 K	
	LKY		51/04	8 L	C 0			LKY	51/04	C08L	
	LMF		55/02					LMF	55/02		
	LPE		67/02					LPE	67/02		
最終頁に続く	(全 7 頁)	OL	項の数4	請求	未請求	審査請求					
	•	388	0002158	出願人	(71)			特願平8-102440	手	(21)出願番号	
	会社	成株式:	帝人化								
32番2号	区内幸町1丁	千代田に	東京都				月24日	平成8年(1996)4		(22)出顧日	
		减一	田辺 🏗	発明者	(72)						
32番2号 帝	区内幸町1丁	f代田I	東京都								
	吐内	朱式会社	人化成								
		多	一个中 🖟	発明者	(72)						
32番2号 帝	区内幸町1丁	千代田	東京都								
	生内	朱式会社	人化成构		}						
	A.F. I-B	25 m	、弁理士	代理人	(74)						

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリカーポネート樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物 は燃焼時や成形加工時等にハロゲン化水素等の揮発成分 を発生せず、また高い難燃性、耐熱性を有する樹脂組成 物を提供する。

【解決手段】 下記一般式 (1) で示されるビシクロリン酸エステル化合物を $1\sim30$ 重量部を含有してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】

$$0 = P \begin{array}{c} O - CH_2 \\ O \\ CH_2 \\ O - CH_2 \end{array} \begin{array}{c} O \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array} \begin{array}{c} O - P - OR^1 \\ OR^2 \end{array} ...(1)$$

[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素原子 $1\sim10$ 個を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフェニル基又は炭素数 $1\sim5$ 個のアルキル基を $1\sim3$ 個有するアルキルフェニル基を表す。]

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂50~10 O重量%、(B) ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性 樹脂50~0重量%からなる樹脂組成物100重量部に 対して(C)下記一般式(1)で示されるビシクロリン 酸エステル化合物を1~30重量部含有してなる難燃性 ポリカーボネート樹脂組成物。

【化1】

[式中、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に炭素原子1~10 個を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフェ ニル基又は炭素数1~5個のアルキル基を1~3個有す るアルキルフェニル基を表す。]

【請求項2】 ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹 脂がスチレン系樹脂またはポリエステル樹脂から選ばれ た1つ以上の熱可塑性樹脂である請求項1記載の難燃性 ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 スチレン系樹脂がゴム変性スチレン系樹 脂である請求項2記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組 成物。

【請求項4】 ビシクロリン酸エステル化合物が下記ー 般式(2)で示される請求項1~3のいずれか1項記載 の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【化2】

$$O = P CH_2 CH_2 CH_2 CH_2 OAr^1 \cdots (2)$$

$$O = P CH_2 CH_2 OAr^1 \cdots (2)$$

[式中、Ar¹、Ar² はフェニル基又は炭素数1~5 個のアルキル基を1~3個有するアルキルフェニル基を 表す。〕

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、非ハロゲン系難燃 剤を使用し、耐熱性に優れた熱可塑性の難燃性ポリカー ボネート樹脂組成物に関する。

[0002]

【従来の技術】熱可塑性樹脂は、成形性に優れることに 加え、耐衝撃性等が優れている。熱可塑性樹脂の中でも 特に、ポリカーボネート樹脂及びポリカーボネートとA BS樹脂などのゴム変性樹脂やポリエステル樹脂のブレ ンド組成物は、優れた機械特性と耐熱性に優れ、コンピ ューターやワープロ等のOA機器、電気製品のハウジン グ材や自動車用部品などに幅広く利用されている。しか しながら、安全上のためこれらの樹脂には高度な難燃性 が要求されることが多い。これらポリカーボネート系樹 脂の難燃化の最も一般的な方法は、ポリカーボネート系 50

樹脂に難燃剤を配合することである。例えば、水酸化マ グネシウム、水酸化アルミニウムに代表される無機系難 燃剤やデカブロモジフェニルオキシドに代表されるハロ ゲン系難燃剤が広く用いられている。

【0003】しかしながらこれら無機系難燃剤を使用 し、十分な難燃性を得るためには多量に添加する必要が あり、樹脂の機械特性等の悪化を引き起こす。一方ハロ ゲン系の難燃剤は無機系難燃剤と比較して低配合量で難 燃効果が得られ、樹脂の機械的強度への影響が比較的少 10 ないなどの特徴があるが、配合樹脂が燃焼時または成形 時等に強熱にさらされた場合、ハロゲン化水素等の有毒 なガスや煙を発生する問題や、成形加工機械の腐食現象 の懸念が指摘されている。

【0004】このような問題を解決するために、リン酸 エステル等のリン系難燃剤の開発が近年急速に進められ るようになった。例えば、トリフェニルフォスフェー ト、クレジルフェニルフォスフェート、トリクレジルフ オスフェート等は工業的に広く用いられている。 しか し、従来使用されているこのような添加剤は、成形加工 20 時熱をかけた際に発煙、揮発を起こし、ガスによって成 形品の充填不良、ヒケを起こしたり、また金型内にトラ ップされたガスが凝縮して成形品表面に付着し、成形品 や金型キャビティの表面を汚したり、難燃剤がブリード して外観不良を起こす等、成形加工性と製品外観に問題 があった。そこで特公平2-18336号公報には揮発 性の低い有機リン化合物として縮合リン酸エステルが開 示されている。しかしながらこれら縮合リン酸エステル は、トリフェニルフォスフェート等より熱特性は優れる ものの、熱変形温度等の樹脂物性を著しく低下させると 30 いう欠点がある。

【0005】また難燃剤の添加による樹脂の難燃化は、 樹脂と難燃剤との相溶性の問題、また樹脂と難燃剤の相 互作用で樹脂の分解を促進し、樹脂の耐熱性の低下や樹 脂の着色等の問題を引き起こすことが往々にしてある。 それ故、特定の難燃剤を用いた任意の樹脂の難燃化にお いて、その難燃効果や樹脂の物性を予測するのは難し く、難燃剤による樹脂の実用的な難燃化を困難にしてい

【0006】難燃剤の中でも、ビシクロリン酸エステル 40 のごとき特定の骨格構造を有する難燃剤を、ポリエステ ル繊維やポリフェニレンエーテル樹脂等のごく限られた 用途に用いることが提案されている(米国特許3944 633号公報、欧州特許0116200号公報)。しか しながらポリカーボネート系樹脂への適用性について は、全く触れられてなかった。

[0007]

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記従来技術 の問題点を解決し、燃焼時又は混練成形時にハロゲン化 水素等の有毒ガスの発生がなく、また混練成形時に難燃 剤が発煙、揮発することで生じる金型汚染等の問題がな

い高度な難燃性及び耐熱性を有する難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

[0008]

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、ポリカーボネート樹脂もしくはポリカーボネート樹脂とポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂のブレンド組成物に、特定のビシクロリン酸エステル添加することにより、混練成形時に難燃剤の発煙、揮発がなく、しかも耐熱性に優れた難燃性 10ポリカーボネート系樹脂組成物を得ることが出来ることを見いだし本発明に至った。

【0009】すなわち本発明は、(A)ポリカーボネート樹脂50~100重量%、(B)ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂50~0重量%からなる樹脂組成物100重量部に対して(C)下記一般式(1)で示されるビシクロリン酸エステル化合物を1~30重量部含有してなる難燃性ポリカーボネート樹脂組成物である。

[0010]

【化3】

もよい。

$$0 = P CH_{2} CH_{2} CH_{2} CH_{2} O - P CR^{1} ...(1)$$

【0011】 [式中、R¹、R² はそれぞれ独立に炭素原子1~10個を有する直鎖状もしくは分岐状のアルキル基又はフェニル基又は炭素数1~5個のアルキル基を1~3個有するアルキルフェニル基を表す。]

以下、本発明を詳細に説明する。本発明に用いられる (A) ポリカーボネート樹脂は、2価のフェノールとホ 30 スゲンまたは炭酸ジエステル等のカーボネート前駆体の 反応により製造される。2価のフェノールとしては、ビ スフェノール類が好ましく、特に2, 2-ビス (4-ヒ ドロキシフェニル)プロパン(以下ビスフェノールAと 記す)が好ましい。また、ビスフェノールAの一部また は、全部を他の2価フェノール化合物で置換してもよ い。ビスフェノールA以外の2価フェノール化合物は、 例えば、ハイドロキノン、4,4-ジヒドロキシフェニ ル、ビス (4-ヒドロキシフェニル) メタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2-ビス (4-ヒドロキシー3, 5-ジメチルフェニル) プロパ ン、2, 2-(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス (4ーヒドロキシフェニル) スルフィ ド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス (4-ヒドロキシフェニル)ケトン等の化合物である。 これらの2価フェノールのホモポリマー、または2種以 上のコポリマーあるいは、これらのブレンド品であって

【0012】カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カルボニルエステル、ハロホルメート等が挙げ 50

られ、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、 二価フェノールのジハロホルメート等が挙げられる。上 記二価フェノールとカーボネート前駆体を反応させてポ リカーボネート樹脂を製造するに当り、三官能以上の多 官能性芳香族化合物を少量共重合してもよく、必要に応 じて適当な分子量調節剤、分岐剤、触媒等も用いてもよ い。

【0013】かかるポリカーボネート樹脂の分子量は、 粘度平均分子量で表して10,000~50,000が 適当であり、15,000~30,000が好ましい。 粘度平均分子量が10,000未満のポリカーボネート 樹脂では、得られる成形品の強度が十分でなく、粘度平 均分子量が50,000を越えるポリカーボネート樹脂 では、薄肉部の成形性が劣るようになる。本発明でいう 粘度平均分子量(M)は塩化メチレン100mlにポリカ ーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求 めた比粘度(η₅p)を次式に挿入して求めたものであ る。

[0014] $\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$ [η] = 1.23 × 10⁻⁴M^{0.83}

(但し[η] は極限粘度であり、Cはポリマー濃度で0.7である。)

ポリカーボネート樹脂を製造する手段を簡単に説明する。カーボネート前駆体としてホスゲンを用いる溶液法では、通常酸結合剤及び有機溶媒の存在下で反応させる。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物又はピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレンやクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやpーtertーブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いるのが望ましい。反応温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。

【0015】カーボネート前駆体として炭酸ジエステルを用いるエステル交換反応(溶融法)では、不活性ガスの存在下に所定量の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコール又はフェノール類を留出させる。反応温度は生成するアルコール又はフェノール類の沸点等により異なるが、通常120~30℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコール又はフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また、反応を促進するためにエステル交換反応用触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いる炭酸ジエステルとしては例えばジフェニルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジアチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられる。これらのうち特にジフェニルカー

ボネートが好ましい。

【0016】本発明に用いられる(B)ポリカーボネー ト樹脂以外の熱可塑性樹脂としては、一般的にはポリカ ーボネート樹脂に配合されて、その機械特性を改良し得 るものであれば特に限定されないが、特にポリエステル 樹脂及びスチレン系樹脂が好ましい。ポリエステル樹脂 の例としてはポリアルキレンテレフタレートが好まし く、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレ ンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ エチレンテレフタレートーイソフタレート等を挙げるこ 10 とができる。特に好ましいのはポリエチレンテレフタレ ート、ポリブチレンテレフタレートである。

【0017】かかるポリエチレンテレフタレートは通 常、テレフタル酸あるいはその誘導体と、エチレングリ コールあるいはその誘導体とから重縮合反応により得ら れる樹脂であるが、本発明の目的を損なわない範囲で、 他のジカルボン酸、グリコールを10モル%以下共重合 することが可能である。

【0018】共重合可能なジカルボン酸としては、イソ フタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロ 20 テレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4-スチ ルベンジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン 酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン 酸、ビス安息香酸、ビス (p-カルボキシフェニル) メ タン、アントラセンジカルボン酸、4,4-ジフェニル エーテルジカルボン酸、4、4-ジフェノキシエタンジ カルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、 ドデカン二酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などを挙げること ができる。これら共重合可能なジカルボン酸は単独で も、2種類以上混合しても用いる事ができる。

【0019】共重合可能なグリコールとしては、1、4 ーブタンジオール、1,2ープロピレングリコール、 1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジメチルー1, 3 ープロパンジオール、トランスーまたはシスー2,2, 4, 4, -テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオー ル、ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオー ル、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサ ンジメタノール、1,3-シクヘキサンジメタノール、 デカメチレングリコール、シクロヘキサンジオール、p 40 重合してもよい。 -キシレンジオール、ビスフェノールA、テトラブロモ ビスフェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビ ス (2-ヒドロキシエチルエーテル) などを挙げること ができる。これら共重合可能なグリコールは単独でも、 2種類以上を混合しても用いる事ができる。

【0020】また本発明で使用するポリブチレンテレフ タレートは通常、テレフタル酸あるいはその誘導体と、 1, 4-ブタンジオールあるいはその誘導体とから重縮 合反応により得られる樹脂であるが、本発明の目的を損 なわない範囲で、他のジカルボン酸、グリコールを10 50 チレン-ブタジエン共重合体等のガラス転移点が10℃

モル%以下共重合することが可能である。

【0021】共重合可能なジカルボン酸としては、イソ フタル酸、2-クロロテレフタル酸、2,5-ジクロロ テレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、4,4-スチ ルベンジカルボン酸、4,4-ビフェニルジカルボン 酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン 酸、ビス安息香酸、ビス (p-カルボキシフェニル) メ タン、アントラセンジカルボン酸、4,4-ジフェニル エーテルジカルボン酸、4,4-ジフェノキシエタンジ カルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、 ドデカン二酸、1、3-シクロヘキサンジカルボン酸、 1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などを挙げること ができる。これら共重合可能なジカルボン酸は単独で も、2種類以上混合しても用いる事ができる。

【0022】共重合可能なグリコールとしては、エチレ ングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3 ープロパンジオール、2,2ージメチルー1,3ープロ パンジオール、トランスーまたはシスー2,2,4, 4, -テトラメチル-1, 3-シクロブタンジオール、 ネオペンチルグリコール、1,5-ペンタンジオール、 1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジ メタノール、1,3-シクヘキサンジメタノール、デカ メチレングリコール、シクロヘキサンジオール、pーキ シレンジオール、ビスフェノールA、テトラブロモビス フェノールA、テトラブロモビスフェノールA-ビス (2-ヒドロキシエチルエーテル) などを挙げることが できる。これら共重合可能なグリコールは単独でも、2 種類以上を混合しても用いる事ができる。

【0023】スチレン系樹脂としてはスチレン、αーメ 30 チルスチレン等の重合体を主成分とするスチレン系樹脂 が挙げられる。特に好ましいのは、上記スチレン系樹脂 をゴム状重合体で変性したゴム変性スチレン系樹脂であ る。ゴム変性スチレン系樹脂とはビニル芳香族系重合体 よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散 してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族 ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニ ル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状 懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得 られる。またその重合方法も一段で重合しても、多段で

【0024】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポ リスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリルーブタジエ ン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリトニトリ ルーアクリルゴムースチレン共重合体)、AES樹脂 (アクリロニトリルーエチレンプロピレンゴムースチレ ン共重合体)等が挙げられる。特に好ましいのはABS 樹脂である。

【0025】このABS樹脂を形成するジエン系ゴム成 分としては例えばポリブタジエン、ポリイソプレン、ス

以下のゴムが用いられ、その割合はABS樹脂成分中5 ~80重量%であるのが好ましい。ジエン系ゴム成分に グラフトされるシアン化ビニル化合物としては例えばア クリルニトリルやメタアクリルニトリル等を挙げること ができ、このシアン化ビニル化合物のABS樹脂成分中 の含有割合は50~5重量%が好ましい。また、ジエン 系ゴム成分にグラフトされる芳香族ビニル化合物として は例えばスチレン、αーメチルスチレン、核置換スチレ ンを挙げることができ、この芳香族ビニル化合物の含有 割合はABS樹脂成分中50~95重量%が好ましい。 更にメチル (メタ) アクリレート、エチルアクリレー ト、無水マレイン酸、N置換マレイミド等を混合して用 いることができる。

【0026】また本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂 組成物には上記のポリエステル樹脂またはスチレン系樹 脂以外にも例えばエチレン、プロピレン、1-ブテン等 の重合体であるポリオレフィン系樹脂を少量配合するこ とができる。

【0027】ポリカーボネート樹脂とポリカーボネート 樹脂以外の熱可塑性樹脂の割合は、必要とする機械的強 20 度、剛性、成形加工性、耐熱性に応じて決められ、ポリ カーボネート樹脂が50~100重量%、ポリカーボネ ート樹脂以外の熱可塑性樹脂が50~0重量%である。 好ましくはポリカーボネート樹脂が60~100重量 %、ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂が40~ 0重量%であり、さらに好ましくは、ポリカーボネート 樹脂が70~100重量%、ポリカーボネート樹脂以外 の熱可塑性樹脂が30~0重量%である。

【0028】本発明に用いられる(C)ビシクロリン酸 エステル化合物は下記一般式 (1) で表されるリン酸エ 30 ステル化合物である。

[0029]

【化4】

$$0 = P \begin{pmatrix} O - CH_2 & O & O \\ CH_2 & C & O - P - OR^1 & (1) \\ O - CH_2 & CH_2 & OR^2 \end{pmatrix}$$

【0030】具体的には、上記一般式 (1) におけるR ¹、R²は、それぞれ独立にメチル、エチル、イソブチ ル、 t ーブチル、n ーブチル、ネオペンチル、シクロへ 40 キシル、n-ヘキシル、n-オクチル、n-ノニル、フ エニル、2-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2 ーエチルフェニル、4ーエチルフェニル、2ーイソプロ ピルフェニル、4-イソプロピルフェニル、2-n-ブ チルフェニル、4-n-ブチルフェニル、2-イソブチ ルフェニル、4-イソブチルフェニル、2-t-ブチル フェニル、4-t-ブチルフェニル、2-ネオペンチル フェニル、4ーネオペンチルフェニル、2,4ージメチ ルフェニル、2,6-ジメチルフェニル、2,4-ジー tーブチルフェニル、2,6-ジ-t-ブチルフェニ

ル、4-t-ブチル-2-メチルフェニル、2-t-ブ チルー4ーメチルフェニル、2、4、6ートリメチルフ ユニル、2, 4, 6-トリーt −ブチルフェニル、2, 4-ジ-t-ブチルー6-メチルフェニル、2,6-ジー t ーブチルー 4 ーメチルフェニル、4 ー t ーブチルー 2, 6-ジメチルフェニル、2-t-ブチル-4, 6-ジメチルフェニル等が挙げられる。これらビシクロリン 酸エステル系化合物は単独でも、2種類以上組み合わせ ても用いることができる。

【0031】ビシクロリン酸エステル化合物の好ましい 10 例として、下記一般式 (2)

[0032]

【化5】

$$O = P CH_2 C CH_2 CH_2 O - P CAr^1 \cdot (2)$$

【0033】 [式中、Ar¹、Ar² はフェニル基又は 炭素数1~5個のアルキル基を1~3個有するアルキル フェニル基を表す。〕が挙げられ、さらに好ましくは、 Ar^{1} 、 Ar^{2} が共にフェニル、2-メチルフェニル、 2-エチルフェニル、2-イソプロピルフェニル、2t-ブチルフェニル、4-t-ブチルフェニル、2、4 ージメチルフェニル、2,6ージメチルフェニル、2, 4-ジーt-ブチルフェニル、2,6-ジーt-ブチル フェニル、4-t-ブチル-2-メチルフェニル、2t ーブチルー4 ーメチルフェニル、2, 4, 6 ートリメ チルフェニル、2, 4, 6-トリーtーブチルフェニ ル、2, 4 – ジー t – ブチルー 6 – メチルフェニル、 2, 6-ジーt-ブチルー4-メチルフェニルである。 最も好ましくは、Ar1、Ar2が共にフェニル基であ

【0034】この(C) ビシクロリン酸エステル化合物 は、例えばジクロロメタン等の適当な溶媒中4ーヒドロ キシメチルー1-オキソー2,6,7- トリオキサー1 -フォスファビシクロ[2.2.2]オクタンと適当な クロロフォスフェート誘導体の等モル量をピリジン等の 塩基存在下、反応させることによってことによって製造 される。

【0035】(C) ビシクロリン酸エステル化合物の添 加量は、必要な難燃性のレベルに応じて決められるが、

(A) ポリカーボネート樹脂と (B) ポリカーボネート 樹脂以外の熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物100重量 部に対し、1~30重量部であることが必要である。 ビ シクロリン酸エステル化合物の添加量が1重量部未満で は必要な難燃効果が発揮されず、30重量部超えると樹 脂の機械的強度を低下させる。好ましくは、1~25重 量部の範囲であり、特に好ましい範囲は、3~20重量 部の範囲である。

【0036】さらに(C) ビシクロリン酸エステル化合

50

物に併用して、滴下防止剤を用いると効果的である。滴 下防止剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレ ン等のパーフルオロアルカンポリマー、シリコンゴム、 ガラス繊維、カーボン繊維等が挙げられ、ポリテトラフ ルオロエチレンが好ましく、さらに好ましくはフィブリ ル形成能を有するポリテトラフルオロエチレンである。 【0037】このフィブリル形成能を有するポリテトラ フルオロエチレンはASTM規格においてタイプIII に 分類されているものである。フィブリル形成能を有する ストにおいて試験片の燃焼テスト時に溶融滴下防止性能 を有しており、かかるフィブリル形成能を有するポリテ トラフルオロエチレンは、一層の難燃効果を与えるもの である。かかるフィブリル形成能を有するポリテトラフ ルオロエチレンは、例えば三井・デュポンフロロケミカ ル (株) よりテフロン6 Jとして、又はダイキン化学工 業 (株) よりポリフロンとして市販されており容易に入 手できる。フィブリル形成能を有するポリテトラフルオ ロエチレンの配合量は、難燃性ポリカーボネート樹脂組 成物100重量部中0.1~1重量部の含有量が好まし 20 い。0.1重量部未満では十分な溶融滴下防止性能が得 られ難く、1重量部を超えると外観が悪化するようにな る。

【0038】また難燃剤の効果を増大させるために難燃 助剤を用いることができる。難燃助剤の例としてはモリ ブデン化合物、アンチモン化合物等を挙げることがで き、特に好ましいのはアンチモン酸ナトリウム、三酸化 アンチモンである。

【0039】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物は、前記各成分を混練することによって得ることがで 30 きる。混練方法としては、押出機、ロール、バンバリー ミキサー、ニーダーなどを用いる方法がある。好ましい 方法としては押出機を用いる方法であり、押出機として は単軸押出機、二軸押出機などがある。上記、混練方法 を用いて各種成分を混練するに際し、全成分を一括して 混練してもよく、一部の成分を先に混練し、残りの成分 を一括または分割して添加混練してもよい。

【0040】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成 物は、射出成形、真空成形、異形押出、インジェクショ ンプレス、発泡成形、ブロー成形などによって各種成形 品を成形することができる。上記、各種成形法によって 得られた成形品は、その優れた性質を利用して、自動車 分野の各種部品、家電製品の各種部品、ハウジング、雑 貨、OA機器関連分野の各種部品、およびハウジング、 シャーシー、フィルムなどに利用することができる。

[0041]

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明 するが、本発明はこれらに限定されるものではない。各 実施例及び比較例の物性評価は、射出成形された試験片 を用いて以下の条件で行った。

【0042】(1)耐熱性

ASTM D648に準拠して、荷重たわみ温度(以下 HDTと称する。) を測定した。

【0043】(2)燃焼性

酸素指数(以下01と称する。) はASTM 2863 ポリテトラフルオロエチレンは、UL規格の垂直燃焼テ 10 -70に従い測定した。またUL-94はUL規格94 垂直燃焼試験方法に基づき、厚さ1.57mmの試験片 を用いて行いランク付けをした。

【0044】(3)発煙量

難燃性ポリカーボネート樹脂組成物をパージする際の射 出成形機のノズル部から発生する発煙量を目視で観察し

【0045】尚、各実施例及び比較例に使用するポリカ ーボネート樹脂、ビニル系熱可塑性樹及び添加剤は以下 のものを使用し、表中の各記号は以下の通りである。

【0046】(1)ポリカーボネート樹脂 PC:パンライトL-1225 [帝人化成 (株) 製、粘 度平均分子量22,500]

(2) ポリカーボネート樹脂以外の熱可塑性樹脂

ABS: ABS樹脂サンタックUT-61 [三井東圧化 学 (株) 製]

PET: PET樹脂TR8580 [帝人 (株) 製]

(3) 難燃剤

BPPE:一般式(2)でAr¹、Ar²が共にフェニ ル基であるビシクロリン酸エステル

TPP:トリフェニールホスフェート [大八化学 (株) 製TPP]

PX-200:縮合型リン酸エステル [大八化学 (株) 製PX-2001

(4) ドリップ防止剤

PTFE:ポリフロンF-201L [ダイキン工業 (株) 製]

【0047】 [実施例1、比較例1~3] 表1記載の各 成分を、表1記載の配合割合(重量%または重量部)で 混合後、シリンダー温度280℃に設定した径30mm Φの単軸押出機を用いてペレットとした。得られたペレ ットを乾燥後、温度280℃に設定した3オンスの射出 成形機により、金型温度80℃で成形し、各試験片を得 た。評価結果は表1に示す通りである。

[0048]

【表1】

		単位	実施例 1	比較例1	比較例2	比較例3
	(A) PC	重量部	. 100	100	100	100
組成	(C) BPPE	重量部	5. 3	_	_	_
	ТРР	-		5. 3	8. 3	-
	P含有量(%)	96	0. 75	0. 48	0. 75	-
	HDT	°C	122	112	100	137
物性	OI	96	30. 3	29. 5	30. 5	26. 5
	発煙量(目視)		殆ど無し	多い	多い	殆ど無し

【0049】 [実施例2、比較例4] 表2記載の各成分を表2記載の配合割合(重量%または重量部)で混合後、シリンダー温度240℃に設定した径30mmΦの二軸押出機を用いてペレットとした。得られたペレットを乾燥後、温度250℃に設定した3オンスの射出成形機により、金型温度60℃で成形し、各試験片を得た。評価結果は表2に示す通りである。

【0050】 [実施例3、比較例5] 表2記載の各成分*

*を表2記載の配合割合(重量%または重量部)で混合後、シリンダー温度280℃に設定した径30mmΦの二軸押出機を用いてペレットとした。得られたペレットを乾燥後、温度270℃に設定した3オンスの射出成形機により、金型温度70℃で成形し、各試験片を得た。評価結果は表2に示す通りである。

[0051]

【表2】

		単位	実施例 2	実施例3	比較例 4	比較例5
	(A) PC	重量%	80	60	80	60
	(B) ABS	重量%	20	_	20	-
	PET	.,	-	40	-	40
組成	(A)と(B)の合計量	重量部	100	100	100	100
	(C) BPPE	重量部	5. 7	12	-	-
	TPP	н	-	-	7- 0	-
	PX-200	•	-	_		12
	PTFE	重量部	0. 32	0. 24	0. 32	0. 24
物性	нот	°C	104	110	94	83
	U L - 9 4		V – 0	V 0	V – 0	V 0
	発煙量(目視)		殆ど無し	殆ど無し	多い	殆ど無し

[0052]

【発明の効果】本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は難燃性が良好であるばかりか、難燃剤の揮発、ブリード等の問題が無く、かつ耐熱性に優れており、機械※

※部品、自動車部品、電気部品等として有用である。また本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物はハロゲン 含有化合物を含んでおらず、燃焼時や成形加工時等にハロゲン化水素等の有害ガス発生の懸念がない。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

LTA

技術表示箇所

C 0 8 L 101/00

LTA

C 0 8 L 101/00